

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-102959
(43)Date of publication of application : 26.06.1982

(51)Int.Cl.

C09C 3/10
// C08K 9/04

(21)Application number : 55-178688

(71)Applicant : TOKUYAMA SODA CO LTD

(22)Date of filing : 19.12.1980

(72)Inventor : KIDA YASUJI
YOMO KAZUO
ADACHI NOBUO

(54) PRODUCTION OF SURFACE-TREATED INORGANIC MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To treat effectively the surface of an inorg. material to improve the dispersibility and the compatibility of the inorg. material in polymers when used as a compounding additive, by polymerizing a monomer in a vapor phase and in the presence of powdered inorg. material on which a liquid free radical-generating initiator is deposited.

CONSTITUTION: 0.1W50ml (per100g of powdered inorg. material) of a liquid free radical-generating initiator (a compd. having a decomposition temp. of 100° C or lower and a b.p. of 150° C/mmHg or lower, such as t-butyl peroxyvalate) is uniformly deposited on the surface of powdered inorg. material such as aluminum hydroxide or silica having an average particle size of 0.001W100μ. Then a radical polymerizable monomer such as vinyl chloride is polymerized in a vapor phase and in the presence of the above inorg. material at 20W150° C to produce a surface-treated inorg. material.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑯ 日本国特許庁 (JP) ⑮ 特許出願公開
⑰ 公開特許公報 (A) 昭57-102959

⑪ Int. Cl.³ 識別記号 庁内整理番号 ⑯公開 昭和57年(1982)6月26日
C 09 C 3/10 CAM 7102-4 J
// C 08 K 9/04 6911-4 J 発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

④表面処理無機物質の製法	徳山市御影町1番1号徳山曹達 株式会社内
⑤特 願 昭55-178688	⑦発明者 安達信夫
⑥出 願 昭55(1980)12月19日	徳山市御影町1番1号徳山曹達 株式会社内
⑧発明者 木田泰次 徳山市御影町1番1号徳山曹達 株式会社内	⑨出願人 徳山曹達株式会社 徳山市御影町1番1号
⑩発明者 四方和夫	

明細書

1. 発明の名称

表面処理無機物質の製法

2. 特許請求の範囲

粉粒状無機物質に液状ラジカル開始剤を均一に接触させた後、該粉粒状無機物質の存在下にラジカル重合可能なモノマーを気相で重合させることを特徴とする表面処理無機物質の製法

3. 発明の詳細な説明

本発明は表面処理した粉粒状無機物質の製造方法に関する。従来より、種々の無機物質をポリマーに添加して該ポリマーの物性改良がなされてきている。即ち、ポリマーの機械的性質の改善のほか、抗ブロッキング性、耐候性の向上、あるいは増量剤として、カーボンブラック、炭酸カルシウム、シリカ、炭酸マグネシウム、酸化チタンなど、非常に多くの無機物質が配合剤として用いられている。

しかしながら、これら無機物質の物性はそれぞれ粒子形状、粒径、表面の親油度などにより異なるため、そのままの状態で用いられるだけでなく、例えばステアリン酸処理した炭酸カルシウムの如く、種々の方法で無機物質を処理して配合剤としての性能をより向上させているのが一般的である。また、無機物質を専めポリマーで表面処理することによつて、ポリマーへの分散性および相溶性を改良されている。

かかる無機物質をポリマーで表面処理する方法としては、一般にコーティング法、マイクロカプセル法などが採用される。このうち、直合法によるマイクロカプセル化としては、本媒体中あるいは有機溶液中の無機物質表面へのモノマーのグリント直合方法が知られている。ところが、これらの方法は液状媒体の加熱、直合後の離脱、乾燥工程を必須とするため、プロセス上多くのエネルギーを必要とし、しかも煩雑である。

しかるに本発明は粉粒状無機物質に液状ラジカル開始剤を均一に接触させたのち、該粉粒状無機物質の存在下にラジカル重合可能なモノマーを気相で重合して表面処理された無機物質の新規な製法を提供するものである。本発明は液状媒体を用いるものでないから、反応後の濾過、乾燥工程を必要としないトライプロセスが故に省エネルギー・プロセスである。また本発明は粉粒状無機物質と液状ラジカル開始剤とを接触させた共存下に、モノマーを重合させるものであるから、一段階の非常に簡潔化されたプロセスであり工業生産上極めて有利である。さらにまた、本発明は予め液状ラジカル開始剤を接触させた粉粒状無機物質に、モノマーを気相で重合させることによつて、該無機物質の表面にポリマーを均一に形成することができる。

本発明において使用される粉粒状無機物質としては、水酸化物たとえば水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムなど、金属性化物

たとえばシリカ、酸化チタン、アルミナ、酸化亜鉛、酸化アンチモン、酸化クロム、酸化鉄、酸化マグネシウムなど、炭酸塩たとえば炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなど、ケイ酸塩たとえばケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸亜鉛、石綿、雲母、粘土など、その他カーボンブラック、黒鉛などが挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。

しかるに本発明においては液状ラジカル開始剤と均一に接触でき、かつ気相でモノマーを重合し無機物質の表面に良好な表面処理を達成するためには、粉粒状の無機物質を用いることを必要とする。かかる粉粒状の無機物質としては、一般に平均粒径が $0.001\mu \sim 100\mu$ 特に $0.01\mu \sim 30\mu$ のものが好ましい。なお、粉粒状無機物質の形状は針状、球状、花弁状、板状、纖維状、その他どのような形状でもかまわない。

また本発明においては粉粒状無機物質にラ

ジカル重合可能なモノマーを気相で容易に効率よく重合させ、ひいては良好な改質無機物質を得るために、予め該粉粒状無機物質に液状ラジカル開始剤を均一に接触させることが極めて重要である。即ち本発明によれば、容易に且つ効率よく無機物質をポリマーで完全に被覆することができる。

本発明において使用されるラジカル開始剤は液状であれば特に制限されない。例えばハイドロパーーオキサイド類(ヒープチルハイドロパーーオキサイド、クメンハイドロパーーオキサイドなど)、ジアルキルパーーオキサイド類(ジ-*t*-ブチルパーーオキサイド、ヒープチルクミルパーーオキサイドなど)、ケトンパーーオキサイド類(メチルエチルケトンパーーオキサイド、シクロヘキサンパーーオキサイドなど)、パーーオキシエステル類(ヒープチルパーーオキシアセテート、ヒープチルパーーオキシソブチレート、ヒープチルパーーオキシビレート、ヒープチルパーーオキシオクタオール)、

ヒープチルパーーオキシベンゾネート、ヒープチルパーーオキシラウレート、ヒープチルパーーオキシネオデカネート、ヒープチルパーーオキシソプロピルカーボネートなど)、ジアルバーオキサイド類(インブチルパーーオキサイド、オクタノイルパーーオキサイド、アセチルパーーオキサイドなど)、パーーオキシカーボネート類(ジ-イソプロピルパーーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーーオキシジカーボネート、ジ-sec-ブチルパーーオキシジカーボネートなど)などの過酸化物を使用することができる。

上記のうち特にその分解温度が低く、その蒸気が無機物質の内部にまで浸透しやすい比較的沸点の低い過酸化物が好ましい。即ち、分解温度が 100°C 以下沸点が $150^{\circ}\text{C} / 1\text{mmHg}$ 以下の過酸化物、例えばヒープチルパーーオキシビラレート、ヒープチルパーーオキシソブチレート、ヒープチルパーーオキシオクタオール、ヒープチルパーーオキシネオデカネ

ート、ジーアソブロビルバーオキシカルボネート、ジーエチルヘキシルバーオキシカルボネート、オクタノイルバーオキサイド、アセチルバーオキサイド、イソブチルバーオキサイドなどが良い。なお、これらの開始剤は必要に応じて炭化水素、芳香族炭化水素、ジメチルフタレートなどとあわせて粉粒状無機物質との接触に供しても良い。

粉粒状無機物質に液状ラジカル開始剤を均一に接触させる方法は、一般に重合系において両者を十分に攪拌混合してやれば良い。ラジカル開始剤の使用量は通常無機物質100gに対し0.1~50ppm特に0.5~30ppmが好ましい。

次いで本発明は重合系にラジカル重合可能なモノマーを導入し気相で重合を行う。その重合形式は特に制限されずバッチ式でも連続式でもよく、攪拌も機械的あるいは推動床式で実施できる。重合温度は液状ラジカル開始剤が分解して反応が始まる温度であればよい。

無機物質をブレンドする場合は無機物質の分散性が悪いために、ブレンドに要する時間が長くかかり、その結果ポリ塩化ビニルの熱分解を生じ、ブレンド物の物性が十分でなかつたりして、ポリ塩化ビニルに無機物質をブレンドするには困難を伴なう場合があつた。しかしながら、本発明で得られるポリ塩化ビニルで表面処理された粉粒状無機物質を使用すれば、ポリ塩化ビニル粒子と無機物質との流动性が極めて良好になり、ロール機による混練を行う時にロールへの巻き付き時間が短くなり、操作性が大巾に向上するとともに、ポリ塩化ビニルへの無機物質の分散性が非常に良好となる。その結果、ブレンド物の物性も良好となる。特に無機物のみかけ比重が小さい場合、本発明で得られるポリ塩化ビニルで表面処理された粉粒状無機物質は、ポリ塩化ビニルとの相溶性が良好であるばかりでなくみかけ比重も大きくなり、その結果未処理無機物質に比較して、極めてブレンドし易くな

りながら、低圧では気相重合の反応速度が遅く生産上不利であるので、通常20~150で好ましくは30~100で行う。重合圧力はモノマーが気相で重合するようにその程度で液化しない圧力が必要である。重合時間は重合量にあわせ任意に決定される。なお、重合反応は通常チツ素、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気下で行なわれる。

本発明において使用されるラジカル重合可能なモノマーとしては、塩化ビニル、酢酸ビニル、ビニルビリジン、ステレン、アクリロニトリル、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステルなどが挙げられ、塩化ビニルが好適に用いられるが、特にこれらに限定されるものではない。

以下、本発明で得られる表面処理無機物質が、未処理無機物質に比較して優れた物性および用途を持つていることを例証する。

従来、例えばポリ塩化ビニルに無機物質をブレンドする場合、特にみかけ比重の小さな

り、本発明の効果が大きい。さらにまた、本発明によつて粉粒状炭酸カルシウムに塩化ビニルを重合して表面処理した炭酸カルシウムそのもの及び/又はポリ塩化ビニルにブレンドしたものをプレスで成型したタブレット又はフィルム状に成型した炭酸カルシウム充填ポリ塩化ビニル成型物を塩酸水溶液で処理することによって、未処理炭酸カルシウムを使用した場合に比較して、炭酸カルシウムが成形物中より抜け出し易くなる。更に塩酸水溶液で処理した成形物中の細孔を調べてみると本発明の場合は細孔径が小さく、細孔径の分布が均一で、良質な多孔性ポーラス体を得ることができる。

同様に本発明によつてステレンモノマーを重合して表面処理されたホワイトカーボン(シリカ)はフッ酸水溶液で処理すると室温で容易にシリカ成分を抜き取ることができ、良好な多孔性ポーラス体を得ることができる。それ故に、本発明で用いる無機物質の形状、組

類及び複合させるモノマーの種類、量を変化させることにより、細孔径、細孔形を変えることができて、有用なフィルター、セパレーターなど分離膜への応用が考えられる。

実施例 1

ラセン型ダブルリボンを有する搅拌装置を備えた1Lの耐圧ガラスオートクレーブをアルゴンガスで置換したのち、粉粒状で平均粒径が2.0μのケイ酸カルシウム2.6g、ポリ塩化ビニルの安定剤ジブチルスズラウレート1.0gを仕込み十分に分散させる。ついでジブチルバーオキシビバレート2.5gを仕込み4分間搅拌する。この後1分間系内を真空に引いた後、塩化ビニルモノマーを導入する。反応圧を5.0kg/cm²、反応温度を60℃に保ちつつ、塩化ビニルモノマーを連続的に供給し、600rpmで搅拌しながら3時間定圧重合を行つた。重合終了後系内をバージして内容物を取り出し、表面処理ケイ酸カルシウム1.33gを得た。全回収粉粒体中のポリ塩化

ビニルが得られた。ポリスチレンの含量は5.9重量%であつた。

実施例 5

実施例3のホワイトカーボンの代わりに水酸化マグネシウム5.0gを用いた以外は実施例3と同様に実施したところ、表面処理水酸化マグネシウム6.0gが得られた。ポリスチレンの含量は16.8重量%であつた。

実施例 6

実施例3のホワイトカーボンの代わりに炭酸マグネシウム5.0gを用いた以外は実施例3と同様に実施したところ、表面処理炭酸マグネシウム11.6gが得られた。ポリスチレンの含量は57.0重量%であつた。

実施例 7

実施例3のステレンの代わりに酢酸ビニルを用いた以外は実施例3と同様に実施したところ、表面処理ホワイトカーボン11.4gが得られた。ポリ酢酸ビニルの含量は56.0重量%であつた。

ビニルの含量は8.2重量%であつた。

実施例 2

実施例1のケイ酸カルシウムの代わりに平均粒径が2.0μの炭酸カルシウム2.26gを用い4時間重合を行つた以外は実施例1と同様に実施したところ、表面処理炭酸カルシウム2.86gが得られた。ポリ塩化ビニルの含量は2.9重量%であつた。

実施例 3

実施例1のケイ酸カルシウムの代わりに平均粒径が1.0μのホワイトカーボン(シリカ)5.0g、増粘剤の代わりにステレンを用いた以外は実施例1と同様に実施したところ、表面処理ホワイトカーボン5.2gが得られた。ポリスチレンの含量は4.0重量%であつた。

実施例 4

実施例3のホワイトカーボンの代わりに二酸化チタン5.0gを用いた以外は実施例3と同様に実施したところ、表面処理二酸化チタ

実施例 8

実施例3のステレンの代わりにメチルメタアクリレートを用いた以外は実施例3と同様に実施したところ、表面処理ホワイトカーボン18.5gが得られた。ポリメチルメタアクリレートの含量は73.0重量%であつた。

特許出願人

徳山曹達株式会社